

## GRAPHITE CRUCIBLE FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

Patent Number: JP1033094  
Publication date: 1989-02-02  
Inventor(s): YAMAZAKI HIROSHI; others: 04  
Applicant(s):: TOSHIBA CERAMICS CO LTD  
Requested Patent: ☒ JP1033094  
Application Number: JP19870191105 19870729  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B15/10 ; H01L21/208  
EC Classification:  
Equivalents: JP2707251B2

### Abstract

**PURPOSE:** To improve the service life of a graphite crucible (used for housing the silica crucible) by regulating the respective value of an air-permeability, mean coefficient of thermal expansion and anisotropic ratio to a prescribed range, and preventing to develop a silicified layer and oxidized consumption part thereby.  
**CONSTITUTION:** The graphite crucible 10 for producing a semiconductor single crystal is utilized for housing the silica crucible 12. The semiconductor crystal is pulled up by using a seed crystal from a molten semiconductor material 14 housed in this crucible. The graphite crucible 10 has  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/sec air-permeability,  $3.5$ - $5.5 \times 10^{-6}$  / deg.C mean coefficient of thermal expansion at room temp. -400 deg.C and  $\leq 1.3$  anisotropic ratio. The graphite crucible 10 prevents to develop a silicified layer 11 and an oxidized consumption part 16.

Data supplied from the esp@cenet database - l2

Ref. #8  
99-3590 (2702)  
Hariprasad Sreedharamurthy  
09/757,121

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-33094

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月2日

C 30 B 15/10  
H 01 L 21/208

8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ

⑯ 特 願 昭62-191105

⑰ 出 願 昭62(1987)7月29日

⑱ 発 明 者 山 崎 拓 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 加 藤 茂 男 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内

⑲ 発 明 者 野 波 秀 光 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内

⑳ 出 願 人 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 工藤 隆夫  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ

## 2. 特許請求の範囲

(1) 石英ガラス製ルツボに収容された熔融半導体材料から種結晶を使用して半導体単結晶を引き上げるに際して前記石英ガラス製ルツボを収容するために用いられる半導体単結晶製造用黒鉛ルツボにおいて、空気透過率が $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$ cm<sup>3</sup>/secであり、室温から400℃の温度範囲における平均熱膨張係数が $3.5 \sim 5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であって、かつ異方比が1.3以下とされてなることを特徴とする半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ。

(2) 空気透過率が、 $10^{-6}$ ～ $10^{-4}$ cm<sup>3</sup>/secであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ。

(3) 気孔率が8～20%であって、その気孔径が2mm以下で水銀圧入法により測定される0.1～10μmの気孔の占める割合が0.05～0.27cc/gであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項もしくは第(2)項記載の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は、種結晶を使用してシリコン等の半導体単結晶を石英ガラス製ルツボから引き上げる際に使用される半導体単結晶製造用黒鉛ルツボに関するものである。

〔従来の技術〕

従来の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボとしては、モールド成形法によって作成されたものが提案されていたが、これでは異方比が大きくなり、

たとえば径方向の熱膨張係数に比べて押出方向（すなわち長さ方向）の熱膨張係数が過度に小さくなっていたので、珪化層の肉厚変化領域（すなわち底面周辺部）において水平方向のクラックが発生され易い欠点があった。

これを改善するために、モールド成形法以外の成形法たとえばラバープレス成形法あるいは型込成形法によって半導体単結晶製造用黒鉛ルツボを作成することが提案されていた（特公昭61-3316 参照）。

【解決すべき問題点】

しかしながら、従来の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボでは、依然として空気透過率が大きく、石英ガラス製ルツボの二酸化珪素 $\text{SiO}_2$ と半導体単結晶製造用黒鉛ルツボの炭素Cとの反応によって生成される一酸化珪素 $\text{Si}_2\text{O}$ あるいは珪素Siが透過し易くなり、珪化層の形成が促進され半導体単結晶製造用黒鉛ルツボに異常応力が生じクラックを発生し易い欠点があって、寿命すなわち反復使用回

3

である。

〔作用〕

本発明にかかる半導体単結晶製造用黒鉛ルツボは、異方比を 1.3 以下とし、かつ室温から 400℃ の温度範囲における平均熱膨張係数を  $3.5 \sim 5.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  とするに加え、空気透過率を  $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{sec}$  としており、クラックが生じることを相乗的に抑制する作用をなす。

**[ 实施例 ]**

次に本発明について、実施例を挙げ具体的に説明する。

(実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3)

まず本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボの一実施例の構成について、第 1 図を参照しつつ説明する。

数を拡大することができなかった。

そこで本発明は、これらの問題点を解決し、長時間の連続使用に供することができる半導体単結晶製造用黒鉛ルツボを提供せんとするものである。

## (2) 発明の構成

【問題点の解決手段】

本発明により提供される解決手段は、

「石英ガラス製ルツボに収容された熔融半導体材料から種結晶を使用して半導体単結晶を引き上げるに際して前記石英ガラス製ルツボを収容するために用いられる半導体単結晶製造用黒鉛ルツボにおいて、空気透過率が $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、室温から $400^\circ\text{C}$ の温度範囲における平均熱膨張係数が $3.5 \sim 5.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であって、かつ異方比が1.3以下とされてなることを特徴とする半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ」

4

10は本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボで、断面が環状であり、内部に石英ガラス製ルツボ12が配置されている。石英ガラス製ルツボ12には、種結晶を使用して半導体単結晶を引き上げるための熔融半導体材料（たとえばポリシリコンを熔融した熔融シリコン）14が収容されている。

16は炭化珪素SiC からなる珪化層で、半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10および石英ガラス製ルツボ12とが加熱されることに伴ない石英ガラス製ルツボ12の二酸化珪素 $\text{SiO}_2$ と半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10の炭素Cとが高温で反応することにより炭化珪素SiC と一酸化炭素COとを生じることにより炭化珪素SiC と一酸化炭素COとを生成することに起因して半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10の内周面に発生されている。

18は酸化消耗部で、石英ガラス製ルツボ12の二酸化珪素 $\text{SiO}_2$ と半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10の炭素Cとが高温で反応することにより炭化珪素SiC と一酸化炭素COとを生成しその一酸化炭素COが飛散することに起因して珪化層16の内周面に発生されている。

しかして本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10の性能を判断するために、適宜の黒鉛材料をラバープレス成形法あるいは型込成形法などにより適宜に加工して各種の物理特性をもつ半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10を作成し、比較実験を行った。すなわち半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10は、全て同一形状でかつ同一寸法とされており、その外径が 330mmで、内径が 310mmとされ、高さが 250mmとされていた。石英ガラス製ルツボ12には、それぞれポリシリコンが収容され、3インチのシリコン単結晶が周知の方法で引き上げられた。これを反復して、半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10にクラックが生じるまでの反復使用回数を寿命として計測した。その実験結果は、第1表に示したとおりであった。

第1表によれば本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10は、ラバープレス成形法あるいは型込成形法などによって適宜に加工して作成されていたので、異方比すなわち縦方向の物理特性（たと

7

えば熱膨張係数）と横方向の物理特性（たとえば熱膨張係数）との比が1.3程度以下と小さくされており、モールド成形によって作成された従前の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ（図示せず）とは異なり異方比が1.3をこえることが回避されているので、珪化層16の肉厚変化領域（すなわち底面周辺部）で水平方向のクラックが発生することが十分に防止されている。

また本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10は、室温から 400℃までの温度範囲における平均熱膨張係数が  $3.5 \sim 5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  であって、珪化層16の熱膨張係数が石英ガラス製ルツボ12の熱膨張係数に接近せしめられているので、熱膨張係数の差に起因する歪が緩和されクラックが生じることが回避されている。

更に本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10は、空気透過率が  $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$  とされており、(i) 空気

第 1 表

|       | 平均熱膨張係数 <sup>1)</sup><br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | 異方比 | 気孔率<br>(%) | 空気透過率<br>( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) | 細孔分布 <sup>2)</sup><br>(cc/g) | 寿命 <sup>3)</sup><br>(回) |
|-------|--|-----|------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 実施例 1 | 4.5~4.8  | 1.0 | 7          | $3.4 \times 10^{-6}$                  | 0.05                         | 30                      |
| 2     | 3.5~4.0  | 1.1 | 10         | $6.5 \times 10^{-5}$                  | 0.10                         | 40                      |
| 3     | 3.0~3.7  | 1.2 | 15         | $2.8 \times 10^{-3}$                  | 0.15                         | 25                      |
| 比較例 1 | 3.7~4.7  | 1.3 | 12         | 3.0                                   | 0.15                         | 15                      |
| 2     | 2.3~2.7  | 1.2 | 8          | 0.1                                   | 0.05                         | 17                      |
| 3     | 3.6~4.0  | 1.1 | 25         | 4.5                                   | 0.25                         | 14                      |

1) 室温から 400℃までの温度範囲における平均熱膨張係数をいう。

2) 水銀圧入法により測定される  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の気孔の占める割合をいう。

3) クラックが発生するまでの反復使用回数をいう。

8

透過率が  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  未満となって過度に緻密となり耐熱衝撃性が低下し、かつ石英ガラス製ルツボ12の二酸化珪素  $\text{SiO}_2$  と黒鉛ルツボ10の炭素 C との反応によって還元された一酸化珪素  $\text{SiO}$  ガスの拡散が悪化し、一酸化珪素  $\text{SiO}$  が更に還元されて金属珪素  $\text{Si}$  となって黒鉛ルツボ10の内表面に凹凸が生じ再使用に際して石英ガラス製ルツボ12の装着などに支障をきたすことが十分に抑制されており、(ii) 空気透過率が  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$  をこえることとなって石英ガラス製ルツボ12の二酸化珪素  $\text{SiO}_2$  と半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10の炭素 C との反応によって生成される一酸化珪素  $\text{SiO}$  あるいは珪素  $\text{Si}$  が透過し易くなり、珪化層16の形成が促進され半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10に異常応力が生じクラックを発生せしめることも十分に抑制されており、また(iii) 珪化層16の内周面に酸化消耗が発生することも抑制でき、石英ガラス製ルツボ12の一部が軟化変形して酸化消耗部18に食い込みクラックを生ぜしめることが十分に抑制されている。

加えて本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ10は、強度を維持するために気孔径が2mm以下とされ、珪化による体積膨張を抑制するために気孔率が8~20%（特に10~20%が好ましい）とされており、水銀圧入法により測定される0.1~10 $\mu$ mの気孔の占める割合が0.05~0.27cc/gとされているので、酸化あるいは珪化反応によるクラックの発生が最小限となるように抑制されている。

### (3) 発明の効果

上述より明らかなように本発明にかかる半導体単結晶製造用黒鉛ルツボは、石英ガラス製ルツボに収容された熔融半導体材料から種結晶を使用し、半導体単結晶を引き上げるに際して前記石英ガラス製ルツボを収容するために用いられる半導体単結晶製造用黒鉛ルツボであって、

空気透過率が $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ であり、室温から400℃の温度範囲における平均熱膨張係数が $3.5 \sim 5.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

1 1

16.....珪化層  
18.....酸化消耗

特許出願人 東芝セラミックス株式会社

代理人 弁理士 工藤 隆夫

であって、かつ異方比が1.3以下とされて

なるので

(i) 珪化層および酸化消耗部の発生を抑制できる効果

を有し、また

(ii) 珪化層にクラックが発生することを抑制できる効果

も有し、結果的に

(iii) 寿命を拡大し反復使用回数を増大せしめる効果

を有する。

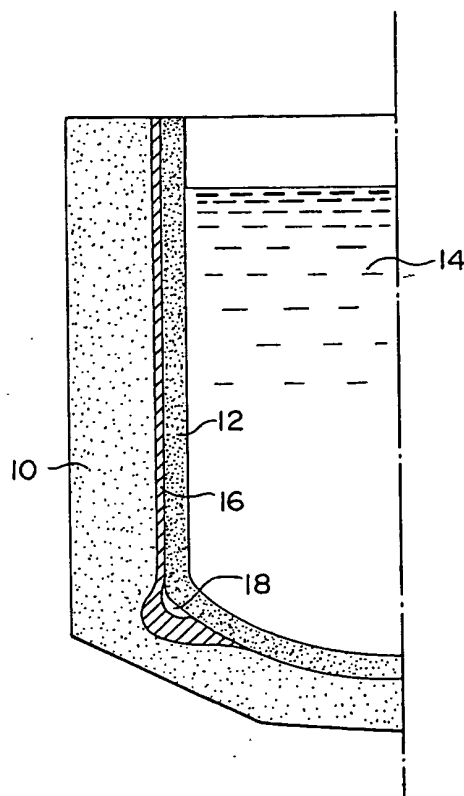
### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の半導体単結晶製造用黒鉛ルツボの一実施例を示す部分断面図である。

10.....半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ  
12.....石英ガラス製ルツボ

1 2

第 1 図



第1頁の続き

|      |     |    |                      |        |
|------|-----|----|----------------------|--------|
| ②発明者 | 佐々木 | 泰実 | 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 | 東芝セラミツ |
|      |     |    | クス株式会社小国製造所内         |        |
| ②発明者 | 安部  | 茂  | 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 | 東芝セラミツ |
|      |     |    | クス株式会社小国製造所内         |        |